



Title	Study on Luminescent Lanthanide Complexes with Seven-coordinate Structures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	柳澤, 慧
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第13228号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69950
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kei_Yanagisawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 柳澤 慧

学 位 論 文 題 名

Study on Luminescent Lanthanide Complexes with Seven-coordinate Structures
(七配位構造を有する発光性ランタニド錯体に関する研究)

ランタニド錯体は色純度の高い長寿命な発光を示し、ディスプレイやバイオイメージングのための発光材料として応用が期待されている。この特徴的な発光特性はランタニド元素における 4f 軌道間の電子遷移に起因する。本来、4f-4f 遷移は禁制遷移であるが、結晶場の影響を受け 5d 軌道がミキシングすることによって禁制が解ける。4f 軌道と 5d 軌道のミキシングは配位幾何学構造の対称性が低いほど大きくなることが提案されており、効率よく発光する材料設計のためには対称性の低い配位幾何学構造を有するランタニド錯体の合成が求められる。

本研究では高効率な 4f-4f 発光を達成するために、ランタニド錯体において一般的に形成される八配位構造よりも幾何学対称性の低い七配位構造を有するランタニド錯体に着目した。ランタニド錯体の配位構造は配位元素の一次的な電子反発と周辺原子の二次的な立体障害によって決定される。七配位構造を有するランタニド錯体を合成するため、立体障害の大きなブチル基を持つジケトン配位子 (tetramethylheptanedionate: tmh) およびホスフィンオキシド配位子を選択した。合成されたランタニド錯体の配位構造を単結晶 X 線構造解析によって評価し、光物性測定によって配位構造が発光特性に及ぼす影響を考察した。

第一章では 4f 軌道によって支配されるランタニド元素の物理化学的な性質、特に配位構造と発光特性について記述した。4f 軌道が 5s5p 軌道に遮蔽された内殻軌道であることが、遷移金属錯体とは異なる特徴的な配位構造を生み出す要因となることを説明した。さらに遮蔽された 4f 軌道に由来する電子遷移の特異性を述べ、発光効率を増大させるための設計について説明した。それらの背景を基に本研究の目的を記し、本論文の概要をまとめた。

第二章では、tmh 配位子とトリフェニルホスフィンオキシド配位子から構成されるランタニド錯体を用いて、対称性の低い七配位構造が発光特性に及ぼす影響を検討した。赤色発光を示す Eu イオンと緑色発光を示す Tb イオンを用いて合成された錯体は、単結晶 X 線構造解析により、これらの錯体はランタニドイオンに対して tmh 配位子が 3 つ、トリフェニルホスフィンオキシド配位子が 1 つ結合した七配位構造を有することを確認した。この七配位構造はモノキャップドオクタヘドロン構造 (7-MCO) に帰属された。既報における八配位 Eu 錯体の光物理特性と比較することにより、本研究で合成された七配位 Eu 錯体は放射速度定数が大きいことが確認された。またランタニド錯体の無放射速度定数は、配位子内に振動エネルギーの大きな置換基が結合している場合に大きくなることが知られている。七配位錯体を合成するために用いた tmh 配位子は t-Bu 基を有しており、振動周波数の高い C-H 結合による無放射失活の促進が予想された。しかし、七配位錯体は低振動な C-F 結合を有する従来の八配位錯体より小さい無放射速度定数を示した。そこでランタニドイオンから置換基までの距離に着目し、ランタニドイオンに直接結合しているカルボニル基の振動エネルギーを IR スペクトルによって検討した。IR の測定によって、合成した七配位錯体におけるカルボニル基は従来の八配位錯体に比べて振動エネルギーが低いことがわかった。これより、七配位錯体における無放射速度定数はカルボニル基の低振動化に基づくことを明らかにした。

第三章では、第二章にて報告した 7-MCO 構造以外の七配位構造であるモノキャップドトリゴナルプリズム (7-MCTP) 構造およびペンタゴナルバイピラミッド (7-PBP) 構造が発光特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。それぞれの配位構造を有する錯体は、トリフェニルホスフィンにメチル基を導入して立体障害を変化させた配位子を用いて合成した。三種類の配位構造の対称性は 7-MCTP が 7-MCO より低く、7-PBP は 7-MCO より高いため、放射速度定数は 7-MCTP 構造の錯体が大きく、7-PBP 構造の錯体が小さいことが予想される。光物理特性の測定より、放射速度定数は 7-MCO 構造の錯体が最も大きく、7-MCTP 構造の錯体が最も小さいことがわかった。本研究では 4f 状態とミキシングして放射速度増大の要因となり得る LMCT 状態を仮定して、放射速度定数の関係について検討した。LMCT 遷移の存在は、吸収スペクトルおよび TD-DFT 計算によって確認された。4f 状態と LMCT 状態がミキシングする系の理論研究では、4f-4f 遷移の振動子強度が LMCT 遷

移の振動子強度に比例、エネルギー準位の三乗に反比例することが報告されている。これより、4f-4f 遷移の振動子強度は 7-MCO 構造を有する錯体が最も大きく、7-MCTP 構造を有する錯体が最も小さいことを LMCT 遷移の振動子強度とエネルギー準位の DFT 計算から見積った。さらに、実験的に 4f 状態と LMCT 状態の電子相関を検討するために、発光寿命の温度依存性を測定した。この測定から 4f と LMCT の電子相関が 7-MCO および 7-PBP で同程度であり、7-MCTP が小さいことが示された。これらの結果より、放射速度定数は配位幾何学構造の対称性と LMCT ミキシングの両方に影響され、特に LMCT ミキシングに強く依存することを明らかにした。

第四章では第二章および第三章で得られた七配位構造および LMCT 遷移の知見を基にして、Eu と Tb の二種類のランタニドイオンを含む二核錯体を合成し、新規な温度センシング発光体を創出することを試みた。従来報告されてきた Eu と Tb を含む温度センシング材料は高温で赤色、低温で緑色の発光色を示す。LMCT 状態は Eu からの発光を消光させることが知られており、その効果は温度増大に伴って大きくなる。これにより高温で緑色、低温で赤色のような、これまでとは異なる発光色変化が期待される。二核錯体は二つのホスフィンオキシド部位を有する配位子を tmh 配位子と組み合わせることによって合成し、単結晶 X 線構造解析によって七配位の二核構造を確認した。合成した錯体は 100 K で赤橙色、300 K で緑色の発光色を示した。また、発光寿命の温度依存性から LMCT 状態を介した失活過程の存在を明らかにした。このことから、本研究にて示された発光挙動の温度依存性が、LMCT の存在によって生じることを提案した。

最後に第五章では本論文の内容を総括した。